

JP 353174222 A

OCT 1983

<p>83-823213/47 E36 J01 Q73 MITO 08.04.82 MITSUBISHI HEAVY IND KK *J5 8174-222-A 08.04.82-JP-057362 (13.10.83) B01d-53/34 F23j-15 Purificn. of waste gas contg. dust etc. - by passing through dust collector, adding ammonia for removal of sulphur trioxide etc.</p>	<p>E(31-F1, 32-A) J(1-E2, 1-G) necessary. (6ppW34RKMHDwgNo0/2).</p>
<p>C83-113618 In purification of combustion waste gas containing dust and SO₂ etc., e.g. discharged from a coal-fired boiler, the improvement comprises passing the waste gas through a first dust collector to remove dust, thereafter injecting NH₃ into the waste gas at appropriate temp. e.g. 130-180°C to form NH₃-SO₂ reaction product, collecting the reaction product in a secondary dust collector, and supplying the collected reaction product to a furnace from which the waste gas to be treated is discharged, so that temp. of the waste gas, at inlet of chimney is raised to a predetermined value, and generation of H₂SO₄ fume due to SO₂ is effectively prevented without any lowering in waste gas temp. at the outlet of the air heater, i.e. without any additional installation of steam gas heater, etc. at downstream of gas-gas heater. The NH₃-SO₂ compd. charged into the inside of the furnace is decomposed and thereby its disposal is not</p>	<p>423/243.06</p> <p>J58174222-</p>

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—174222

⑬ Int. Cl.³
B 01 D 53/34
F 23 J 15/00

識別記号
1 2 4

庁内整理番号
8014—4D
6929—3K

⑭ 公開 昭和58年(1983)10月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 排ガス処理方法

22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

⑯ 特 願 昭57—57362

⑰ 発 明 者 西村功

⑱ 出 願 昭57(1982)4月8日

東京都千代田区丸の内二丁目5
番1号三菱重工業株式会社内

⑲ 発 明 者 鶴川直彦

⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社

広島市西区観音新町四丁目6番
22号三菱重工業株式会社広島研
究所内

東京都千代田区丸の内2丁目5
番1号

㉑ 発 明 者 多谷淳

㉒ 復 代 理 人 弁理士 内田明 外1名

広島市西区観音新町四丁目6番

明 細 書

1. 発明の名称

排ガス処理方法

2. 特許請求の範囲

ダスト及び三酸化イオウを含む燃焼排ガスを
浄化する排ガス処理方法において、排ガスを第
1の集塵装置を通してダストを除去した後、適
正温度条件下で排ガス中にアンモニアガスを注
入し、生成した三酸化イオウとアンモニアの反
応物を第2の集塵装置で捕集し、捕集した三酸
化イオウとアンモニアの反応物は、排ガス発生
源の火炉に供給することを特徴とする排ガス処
理方法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、燃焼排ガス中のダスト及び三酸化
イオウを浄化処理する方法に関するものである。

高温排ガス例えば石炭燃焼ボイラ排ガスのよ
うなダスト、窒素酸化物(NO_x)、硫黄酸化物
(SO_x)の如く、大気汚染物質を含む排ガスは、
一般に次のとおり、総合的に処理される。

ボイラより排出された排ガスにまずアンモニ
ア(NH_3)が注入され、触媒を充填した脱硝反応
器で、窒素酸化物は水と窒素に還元無害化され
る。

次にエアーヒータでその熱を経済的に回収可
能な温度、一般的には、 $130\sim 180^\circ\text{C}$ まで熱
回収したのち電気集塵器又は、サイクロン集塵
器でダストを除去した後、湿式脱硫処理される。

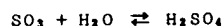
湿式石灰・石膏法等の湿式脱硫方法では、処
理後のガスが $45\sim 70^\circ\text{C}$ の水分飽和ガスとな
り、そのまま煙突から排出すると大気と混合し
て白煙となり、且つ低温のために、拡散しにく
い問題が生じるため、低温排ガスを再加熱する
方法が実用化されている。

再加熱方法としては、温水、油、スチーム等
の熱媒による間接加熱方法とユングストローム
型の熱交換器の如く蓄熱体により直接加熱する
方法とがあるが、省エネルギーの観点から後者
が最近実用化されるようになり、中でもガス・
ガス・ヒーティング方式と呼ばれている方法

が最も望ましいといわれている。〔瀬尾他，「火力原子力発電」Vol. 30, No. 2, P 29～35 (1979)，及び「三菱重工技報」Vol. 17, No. 2, P 217～222 (1980)〕

このガス・ガス・ヒータリング方式は、湿式脱硫装置入口の高温ガス（130～180℃）と出口の低温ガス（45～70℃）とを蓄熱体を循環（回転）することによつて熱交換し湿式で処理する直前の排ガス温度を下げ、増湿冷却回り用水供給量を減少させて湿式排ガス処理に伴う温度低下量を小さく、あわせて湿式脱硫装置を出たガスを昇温させるいわゆる省エネルギー、省資減型の方法である。

しかしながらこの方法は、脱硫装置入口の高温ガスを熱源としているため、熱交換量が高温ガスの温度に左右される。すなわち、入口ガス温度が低い場合には、湿式排ガス処理後の排ガスの昇温が不十分となり、煙突から排出された排ガスが所定の温度に達せず、従つて白煙が消失しないこととなる。これを防止するためガス・



しさらに同伴されるダストに付着し、後段の集塵器で捕集される。平衡条件より、エアー・ヒータ出口の温度の高い場合には、上記凝縮反応による H_2SO_4 凝縮量が少ないためエアー・ヒータ出口ガス中に残存する SO_3 ガス量が多くなる。エアー・ヒータ出口 SO_3 ガスは、排ガス中の温度の降下がないため、ほとんどが前記脱硫装置入口に到達する。 SO_3 ガスはガス・ガス・ヒータでの温度降下により H_2SO_4 ミストとなるが、生成した H_2SO_4 ミストは微粒子であるため一部が脱硫装置を通過し煙突より排出されることがとなり、アシッドスマットや白煙等の原因となることが懸念される。又、ガス・ガス・ヒータ及び脱硫装置の材料が H_2SO_4 により腐食される恐れが高い。

従来こうした問題を防止する方法として、石油焚きエアーヒータ出口排ガス中に NH_3 を注入して、酸性硫酸アンモニウム (NH_4HSO_4) 又は硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) などの SO_3 と

ガス・ヒータリング方式に加えて、スチーム加熱器を設置し湿式処理後の排ガスを所定温度まで昇温させる方法が提案されているが、省エネルギーの観点からは好ましくない。

また、湿式脱硫装置入口の排ガス温度すなわち前段のエアー・ヒータの出口温度を上げることが考えられるが、これは次の点で問題を生じる。

即ち、一般に火炉から排出されるガスは、燃料中に含まれるイオウ分の一部が燃焼の際酸化されて生成した三酸化イオウガス (SO_3) を含む。さらに最近のように、脱硝装置が設置される場合には、脱硝反応に付随して、二酸化イオウ (SO_2) の 0.5～4 % が酸化されて SO_3 を生成し火炉で生成した SO_3 に上乘せされる。従つて、エアー・ヒータ入口に到達する SO_3 は、燃料中のイオウ分により 5～50 ppm に達することとなる。到達した SO_3 はエアー・ヒータを通過時排ガス温度が下がり露点以下となるため一部は下記凝縮反応により硫酸ミスト (H_2SO_4) に転化

NH_3 の反応物（以下 $\text{NH}_3 - \text{SO}_3$ 反応物とする）としこれを後段の集塵器で捕集する方法が実用化されている。「三菱重工技報」Vol. 10, No. 5, P 211～P 218 (1973)

しかしこの方法を石炭焚きボイラーのようにダストを多量に含む排ガス中の SO_3 除去対策として適用すると次の点で不都合である。

すなわち、集塵器で、 $\text{NH}_3 - \text{SO}_3$ 反応物とダストの両者が捕集されることにより、大量の $\text{NH}_3 - \text{SO}_3$ 反応物混入ダストの処理が問題になる。従来石炭焚きボイラーのダストは、フライアッシュセメント用として有効利用あるいは埋立て投棄されているが、前者の場合は混水時の NH_3 臭の発生、強度の低下、後者は、 NH_3 臭及び地下水等への漏えい等が問題とされている。従来実用化されている重油焚きの場合には、ダスト量が石炭焚きの場合に比較して極端に少なく、 $\text{NH}_3 - \text{SO}_3$ 反応物が混入したダスト処理量が少ないため、処理は比較的容易であるが、前述のとおりダスト量が多い場合には、大量のダ

ストを処理することになり問題になる。

以上のような問題点を解消すべく鋭意検討した結果、本発明に至つたものであり、その骨子は排ガスを第1の集塵装置を通してダストを除去した後、適正温度、例えば温度130～180℃の条件下で排ガス中にNH₃を注入し、生成したNH₃-SO₃反応物を第2の集塵装置で捕集し、捕集したNH₃-SO₃反応物は、排ガス発生源の火炉に供給するものである。

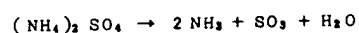
本発明方法によれば、エアーヒータ出口の排ガス温度を下げることなくすなわち、ガス・ガス・ヒータの後段にスチームガスヒータ等を、追加設置することなく、煙突入口の排ガス温度を所定温度にまで昇温することができ、かつSO₃に起因するH₂SO₄ヒューム発生を防止できるものである。さらに集塵器で捕集されたNH₃-SO₃化合物は火炉に供給することで火炉内で分解されるため系外で別途処理する必要がなくなる利点をもつ。

次に本発明の作用・効果を明らかにするため

の、その量は極く僅かであるため従来どおりラインaより系外にとりだしセメントへの有効利用、投棄等ができるものである。次に、大部分のダストを除去された排ガスへ、ラインbよりNH₃ガスを注入し、ガス中のSO₃をNH₃-SO₃化合物へ転化せしめた後、排ガスは第2の集塵装置5へ供給される。NH₃ガスの注入量は通常SO₃量の1倍(モル比)以上が注入されており、SO₃と反応し、NH₄HSO₄、(NH₄)₂SO₄等を生成する。

第2の集塵装置5では前述NH₃-SO₃化合物を捕集し、これはラインcによりボイラ1の火炉に供給される。

ボイラ1の火炉に供給されたNH₃-SO₃化合物は、



等の反応により分解され、NH₃とSO₃を生成する。NH₃はさらにN₂、NO_x等に分解され、SO₃の一部はダスト中のアルカリと反応して石膏等

実施態様例を図に基づいて説明する。

第1図において石炭焚きボイラ1から排出される排ガスは、脱硝装置2で除去された後、エアーヒータ3に供給される。脱硝装置2では、SO₃の一部が酸化されてSO₃に転化するためエアーヒータ3入口に到達するSO₃量は比較的大となる。例えば、SO₃濃度1000ppm、ボイラ1及び脱硝装置2での酸化率をそれぞれ1%及び2%と仮定すれば、エアーヒータ3入口のSO₃濃度は30ppmとなる。

エアーヒータ3出口の排ガス温度は一般に130～180℃であるが、硫酸露点と温度の関係を示す第2図から明らかなようにガス温度が高い場合、には露点温度に達せず、従つてエアー・ヒータ3出口には大部分SO₃ガスが残存することになる。

次に、エアーヒータ3出口の排ガスはまず第1の集塵装置4に供給されここでダストの大部分が除去される。このダスト中には、脱硝装置2から僅かに排出されるNH₃が付着しているも

となる。又NO_x及び一部SO₃は後段脱硝装置2及び第2の集塵装置5で処理される。

ダスト、SO₃を除去された排ガスはさらにガス・ガス・ヒータ6(未処理側)に供給され、排ガス温度を70～90℃まで降下させたのち脱硫装置7へ供給される。ガス・ガス・ヒータ6(未処理側)に供給されるガス中には、SO₃が含まれていないため、ガス・ガス・ヒータ6内での排ガス温度降下によるH₂SO₄ミストが生成せず従つて煙突8から白煙が排出されることもなく、又ガス・ガス・ヒータ6及び脱硫装置7の材料の硫酸腐食も回避できることとなる。さらに、脱硫装置7でSO₂を除去された排ガスは、再びガス・ガス・ヒータ6(処理側)で昇温されて煙突8より排出されるが、本発明の方法によればガス・ガス・ヒータ6(未処理側)に供給される排ガス温度は、前述のとおり最高180℃程度まで温度を上げて設定することが可能であるため、ガス・ガス・ヒータ6(処理側)に脱硫装置7より供給される排ガスの昇温

が充分にできるため、特にスチームガスヒータ等の追加設置を必要としない。

以上のとおり本発明を適用することにより、排ガス中の SO_2 を比較的高濃度のままで除去できるため、ガス・ガス・ヒータ及び脱硫装置での H_2SO_4 ミストに起因する材料腐食を回避しつつ、煙突入口温度を所定温度迄昇温できることとなる。さらに、 NH_3-SO_2 化合物として捕集した SO_2 をボイラ炉内で分解処理するため、特別に処理装置を設置する必要がなくなるわけである。

実施例

第1図に示したフロー・シートで構成される排煙処理試験装置に石炭焚きボイラ排ガス $4000\text{ mg}/\text{H}$ を供給し各装置前後のガス性状を測定し次の結果を得た。

測定箇所	測定項目		
	ダスト濃度	SO_2 ガス濃度	ガス温度
第1電気集塵器入口	14100 $\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$	10.2 ppm	175℃
“ ” 出口	125 “	9.7 “	171℃
第2電気集塵器出口	50 “	0.1 ppm 以下	170℃
ガス・ガス・ヒータ(未処理側)出口	24 “	0.1 ppm 以下	90℃
脱硫装置出口	15 “	0.1 ppm 以下	48℃
煙突入口	14 “	0.1 ppm 以下	123℃

なお第2電気集塵器入口には NH_3 を排ガス中濃度25 ppmとなるよう注入した。またガス・ガス・ヒータ(未処理側)出口煙道に設置したSS-41テストピースの重量減量から推算した腐食量は $0.01\text{ mm}/\text{年}$ 以下であり目視結果からも腐食の傾向はほとんど認められなかった。

比較例

第2集塵器入口に NH_3 を注入するのを停止し、他は実施例と同一条件とした場合について各装置前後のガス性状を測定し次の結果を得た。

測定箇所	測定項目		
	ダスト濃度	SO_2 ガス濃度	ガス温度
第1電気集塵器入口	14300 $\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$	10.1 ppm	175℃
“ ” 出口	130 “	9.8 “	171℃
第2電気集塵器出口	35 “	9.5 “	170℃
ガス・ガス・ヒータ(未処理側)出口	22 “	0.1 ppm 以下	90℃
脱硫装置出口	20 “	0.1 “ 以下	48℃
煙突入口	16 “	0.1 “ 以下	123℃

またガス・ガス・ヒータ（未処理側）出口煙道に設置した SS-41 テストピースの重量減から推算した腐食量は 1.6 mm/年 となり目視による観察からも腐食が認められた。

以上の実施例及び比較例から第2集塵装置入口への NH_3 注入効果が認められた。

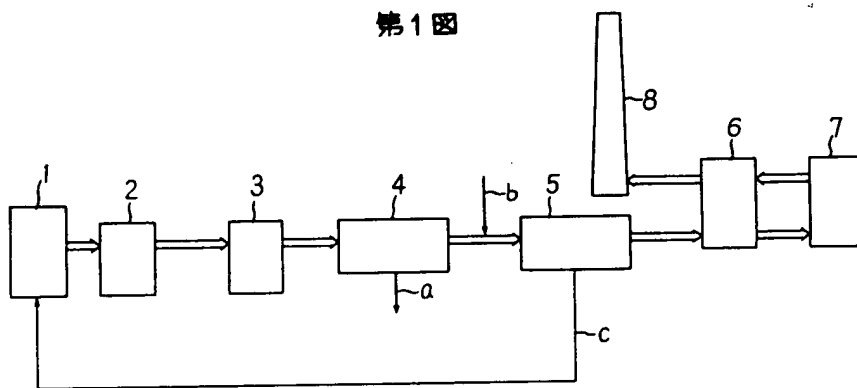
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施態様例を示す図であり、

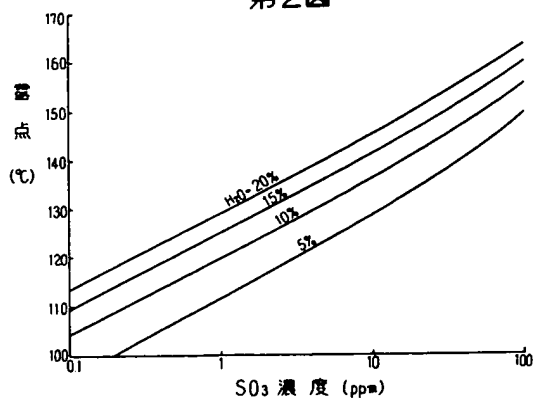
第2図は H_2SO_4 の露点と温度を示す平衡図である。

復代理人 内 田 明
復代理人 萩 原 亮 一

第1図



第2図



手 続 補 正 書

昭和58年1月24日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第57562号

2. 発明の名称

排ガス処理方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

氏 名 (620) 三菱重工業株式会社
名 姓

4. 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目24番11号

第三岡田ビル 電話(504)1894番

氏 名 弁護士(7179) 内 田 明

(ほか1名)

5. 補正命令の日付 自発補正

6. 補正により増加する発明の数

なし 特許庁
58.1.24

2. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明

(2) 明細書の図面の簡単な説明

3. 補正の内容

(1) 明細書8頁12～14行の「露点温度 - - - 達せず」を「露点温度と80. 温度との関係を示す第2図から明らかなように、ガス温度が高い場合には、80. 温度が大であつても露点温度に達せず」と訂正する。

(2) 同15頁9行の「露点と温度」を「露点と80. 温度との関係」と訂正する。